

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Bibliographic Information

4-Nitrodiphenylamines. Mueller, Willi. (Bayer A.-G., Fed. Rep. Ger.). Ger. Offen. (1984), 13 pp. CODEN: GWXXBX DE 3246151 A1 19840614 Patent written in German. Application: DE 82-3246151 19821214. CAN 101:191316 AN 1984:591316 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

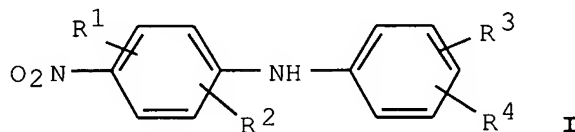
<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 3246151	A1	19840614	DE 1982-3246151	19821214
DE 3246151	C2	19880630		
IN 160179	A	19870627	IN 1983-DE751	19831110
JP 59112947	A2	19840629	JP 1983-231624	19831209
JP 63023184	B4	19880516		
DD 215536	A5	19841114	DD 1983-257811	19831212
CS 236898	B2	19850515	CS 1983-9327	19831212
SU 1158038	A3	19850523	SU 1983-3673464	19831212
BR 8306844	A	19840724	BR 1983-6844	19831213

Priority Application

DE 1982-3246151 19821214

Abstract

Title amines I (R^1 - R^4 = H, C1-9 alkyl) were prepd. by reaction of 4-nitrohalobenzenes with primary arom. amines in the presence of K_2CO_3 and Cu compds. contg. addnl. Rb or Cs compds. or mixts. thereof. Thus, stirring a mixt. of 4-ClC₆H₄, PhNH₂, K_2CO_3 , CuO, Cs_2CO_3 , and xylene 5-6 h at 195° gave 87% 4-O₂NC₆H₄NHPh.



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3246151 A1**

⑤① Int. Cl. 3:
C07 C 87/60
C 07 C 85/04

②① Akt nzeich n: P 32 46 151.8
②② Anmeldetag: 14. 12. 82
④③ Offenlegungstag: 14. 6. 84

DE 3246151 A1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Müller, Willi, Dipl.-Chem. Dr., 5090 Leverkusen, DE

Behördeneigentum

⑤④ Verfahren zur Herstellung von 4-Nitrodiphenylaminen

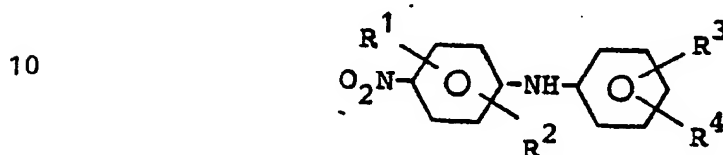
Die Titelverbindungen werden aus 4-Nitrohalogenbenzolen, aromatischen Aminen in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferverbindungen in kurzer Zeit und mit hoher Reinheit und Ausbeute dadurch gewonnen, daß man Rubidium- oder Caesiumverbindungen oder Mischungen beider dem Reaktionsgemisch zusetzt.

DE 3246151 A1

ORIGINAL INSPECTED

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 4-Nitrodiphenylaminen durch Umsetzung von 4-Nitrohalogenbenzolen mit primären aromatischen Aminen in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man Rubidium- oder Caesiumverbindungen oder Mischungen beider dem Reaktionsgemisch zusetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die 4-Nitrodiphenylamine der Formel



entsprechen, in der

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen stehen.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 4-Nitrochlorbenzol mit Anilin zu 4-Nitrodiphenylamin umsetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Rubidium- oder Caesiumverbindungen die Salze von schwachen organischen oder anorganischen Säuren einsetzt.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Caesiumverbindungen einsetzt.
- 5 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Rubidium- oder Caesiumverbindungen in solchen molaren Mengen, die 0,05 bis 5 g Caesiumcarbonat entsprechen, und den Kupferkatalysator in einer Menge von 0,001 bis 0,1 Mol jeweils bezogen auf 1 Mol eingesetztes Halogennitrobenzol,
10 einsetzt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Rubidium- oder Caesiumverbindungen in solchen molaren Mengen, die 0,1 bis 1 g Caesiumcarbonat entsprechen, und den Kupferkatalysator in
15 einer Menge von 0,01 bis 0,05 Mol, jeweils bezogen auf 1 Mol eingesetztes Halogennitrobenzol, einsetzt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei 140 bis 225°C durchführt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
20 daß man die Reaktion bei 180 bis 210°C durchführt.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das bei der Reaktion entstehende Wasser unter Zuhilfenahme eines Schleppmittels durch Destillation entfernt.

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen Jo/ABc

10. 12. 82

Verfahren zur Herstellung von 4-Nitrodiphenylaminen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 4-Nitrodiphenylaminen durch Umsetzung von 4-Nitrohalogenbenzolen mit primären aromatischen Aminen in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferverbindungen.

- 5 Die Umsetzung von Halogennitrobenzolen mit aromatischen Aminen ist bereits seit langem bekannt. So ist aus der DE-PS 185 663 bekannt, die Umsetzung in Gegenwart von Alkalicarbonaten und Kupferverbindungen als Katalysatoren durchzuführen.
- 10 Außerdem ist bekannt, daß die außerordentlich langsam verlaufende Reaktion beschleunigt werden kann, wenn Kaliumcarbonat eingesetzt und das Reaktionswasser durch azeotrope Destillation entfernt wird. Gemäß Beispiel 1 der US-PS 2 927 943 wurde unter
- 15 diesen Bedingungen in 21 Stunden Reaktionszeit mäßig reines 4-Nitrodiphenylamin in einer Ausbeute von 73 % der Theorie erhalten. Aus der US-PS 4 155 936 ist weiterhin bekannt, daß bei der Umsetzung von

Halogennitrobenzolen mit primären aromatischen Aminen zu dem Nachteil langer Reaktionszeiten die Verunreinigung der Nitrodiphenylamine infolge Bildung nicht unerheblicher Mengen an Teeren und Nebenprodukten
5 kommt, wie die Bildung von Nitrobenzol infolge reduktiver Enthalogenerierung (vgl. US-PS 3 313 854, Spalte 3, Zeilen 64,65).

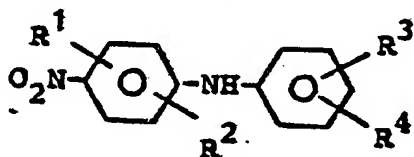
Um diese Nachteile zu vermeiden, wurden dem Reaktionsgemisch polare Lösungsmittel als Cokatalysatoren zuge-
10 setzt. Allerdings sind auch die bislang eingesetzten polaren Lösungsmittel durchweg mit Nachteilen verbunden. So ist das Dimethylformamid, das gemäß der US-PS 3 055 940 eingesetzt wird, bei den Umsetzungsbedingungen flüchtig und bildet schwer abtrennbare Neben-
15 produkte. Hexamethyl-phosphorsäuretriamid, gemäß der US-PS 3 055 940 und Formanilid gemäß der US-PS 3 313 854 eingesetzt, besitzen in katalytischen Mengen in Gegenwart von Kupferverbindungen nur unbefriedigend beschleunigende Eigenschaften. Dimethyl-
20 sulfoxid, Acetanilid sowie Salicylanilid, die gemäß der US-PS 3 277 175, der DE-AS 1 518 307 und der DE-AS 1 117 594 eingesetzt werden, ergeben ebenfalls nur geringe Effekte. Dies trifft auch für den Einsatz von N-Methylpyrrolidon gemäß DE-OS 2 633 811 oder
25 ϵ -Caprolactam gemäß JP 56/022 751 zu.

Auch der in der US-PS 4 155 936 beschriebene Zusatz von Polyethern ist mit Nachteilen verbunden. Je nach Aufarbeitungsweise verbleiben nämlich die Zusatzstoffe im Endprodukt oder im Abwasser.

In der US-PS 3 121 736 wird als weitere Möglichkeit zur Verminderung des Teeranfalls der Zusatz von Amino-carbonsäuren, von Alkyldiaminopolycarbonsäuren und ihren Salzen, von Disalicylaldiaminoalkanen, von o-Hydroxybenzalamino-phenolen, von Polyphosphaten, Carboxymethyl-mercaptobernsteinsäure oder Schiff-Basen von Salicylaldehyden empfohlen.

Aus dem Einsatz dieser Stoffe resultieren Probleme bei der Aufarbeitung.

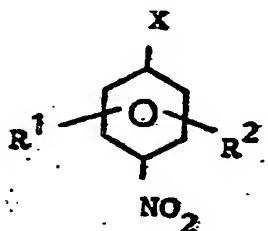
- 10 Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von 4-Nitrodiphenylaminen der Formel (I)



(I) ,

in der R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen stehen,

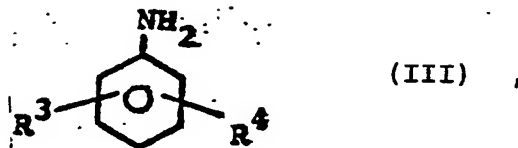
- 15 durch Umsetzung von Halogennitrobenzolen der Formel (II)



(II) ,

in der X für Chlor oder Brom steht und in der R^1 und R^2 die obengenannte Bedeutung besitzen,

mit primären aromatischen Aminen der Formel (III)



in der

R^3 und R^4 die obengenannte Bedeutung besitzen,

- 5 in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferverbindungen gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Rubidium- oder Caesiumverbindungen oder Mischungen beider zusetzt.

- 10 Als Alkylreste der Formel (I) kommen bevorzugt solche mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in Frage.

Vorzugsweise wird das Verfahren zur Herstellung von 4-Nitrodiphenylamin aus 4-Nitrochlorbenzol und Anilin eingesetzt.

- 15 Als Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren Kupferkatalysatoren seien Kupfer-(I)-jodid, Kupfer-(I)-chlorid, Kupfer-(II)-chlorid, Kupfer-(I)-bromid, Kupfer-(II)-bromid, Kupfer-(I)-cyanid, Kupfer-(I)-oxid, Kupfer-(II)-oxid, Kupfer-(II)-carbonat, basisches Kupfer-(II)-carbonat, Kupfer-(II)-sulfat, Kupfer-(II)-nitrat, Kupfer-(II)-formiat, Kupfer-
- 20 (II)-acetat und organische und anorganische Koordinationsverbindungen von ein- oder zweiwertigem Kupfer

genannt. Bevorzugt werden sauerstoffhaltige Kupferverbindungen, wie Kupfer-(II)-oxid, Kupfer-(II)-carbonat, basisches Kupfer-(II)-carbonat oder Kupfer-(I)-oxid eingesetzt, wobei der Kupferkatalysator in einer Menge von 0,001 bis 0,1, bevorzugt 0,01 bis 0,05 Mol pro Mol eingesetztes Halogennitrobenzol eingesetzt wird. Die Kupferkatalysatoren können sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Als Halogennitrobenzole kommen beispielsweise 4-Nitrochlorbenzol, 4-Nitrobrombenzol, 4-Nitro-2-methyl-chlorbenzol und 4-Nitro-3-methyl-chlorbenzol in Frage.

Als primäre aromatische kommen zum Beispiel Anilin, o-Toluidin, m-Toluidin, p-Toluidin, 4-Ethylanilin, 4-Butylanilin, 4-Isopropylanilin, 3,5-Dimethylanilin und 2,4-Dimethylanilin in Frage.

Selbstverständlich können die aromatischen Amine auch in Form von Gemischen, insbesondere Isomerengemischen, eingesetzt werden. Pro Mol Halogennitrobenzol werden im allgemeinen etwa 1 bis 6 Mol, bevorzugt 1,5 bis 3 Mol, besonders 1,7 bis 2,5 Mol, des aromatischen Amins eingesetzt.

Als Rubidium- oder Caesiumverbindungen kommen z.B. die Chloride, Bromide, Iodide, Sulfate, Oxide, Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate, Formiate, Acetate, Propionate, Cyanide und Phosphate in Frage, insbesondere jedoch die Salze von schwachen organischen oder anorganischen Säuren, beispielsweise die Carbonate, Ace-

tate, Formiate und Cyanide. Die Caesiumverbindungen sind bevorzugt. Die eingesetzten Salze können im Reaktionsgefäß aus den Hydroxiden und den entsprechenden Säuren oder geeigneten Säurederivaten gebildet werden.

- 5 Die Rubidium- und Caesiumverbindungen werden pro Mol Halogennitrobenzol in solchen molaren Mengen zugesetzt, die 0,05 bis 5 g, vorzugsweise 0,1 bis 1 g Caesiumcarbonat entsprechen.

- 10 Kaliumcarbonat kann in äquivalenter Menge oder im Überschuß bis zur 1,5-fachen äquivalenten Menge eingesetzt werden.

- Das während der Reaktion entstehende Wasser wird vorteilhafterweise aus dem Reaktionsgemisch unter Zuhilfenahme eines Schleppmittels durch Destillation entfernt. Als
15 Schleppmittel kommen z.B. Xylol, Toluol, Benzol, Chlorbenzol, Chlortoluol, Anilin und/oder Toluidin in Frage, vorzugsweise Xylol oder Toluol.

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann, falls gewünscht, in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, z.B. inerten organischen Kohlenwasserstoffen, beispielsweise in Gegenwart von Xylol, durchgeführt werden. Weiterhin können
20 die aromatischen primären Amine selbst als Lösungsmittel eingesetzt werden.

- Die Reaktionstemperaturen des erfindungsgemäßen Verfahrens können in weiten Bereichen schwanken. Im all-
25

gemeinen betragen sie 140 bis 225°C, vorzugsweise 180 bis 210°C.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann nach üblichen Methoden kontinuierlich oder dis-
5 kontinuierlich erfolgen.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann ebenfalls nach verschiedenen Varianten erfolgen. Die im Reaktionsgemisch befindlichen Salze lassen sich bei erhöhter Temperatur auf physikalische Weise durch Zentrifugieren oder
10 Filtrieren abtrennen. Nach Waschen mit warmem Xylol und Trocknen verbleibt ein hellgrauer pulvriger Feststoff. Aus dem Filtrat können nicht-umgesetztes Halogennitrobenzol und primäres aromatisches Amin mit Wasserdampf ausgetrieben werden, wobei die Nitrodiphenylamine zumeist als
15 Granulat anfallen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß man das Filtrat im Vakuum teilweise destilliert und das Produkt dann im Rückstand erhält oder daß man die 4-Nitrodiphenylamine weitestgehend durch Kristallisation abtrennt und/oder daß man das Filtrat mit einem
20 Fällungsmittel, z.B. Xylol, versetzt. Die 4-Nitrodiphenylamine fallen dabei in hochreiner Form an und können so direkt weiterverarbeitet werden.

Der Kupferkatalysator kann mehrfach verwendet werden. Gegebenenfalls wird ihm zur Erhaltung der vollen Aktivität
25 eine geringere als die ursprünglich eingesetzte Katalysatormenge in frischer Form zugegeben. Zum Ausschleusen von Nebenprodukten wird im Bedarfsfall eine Teilmenge

5 der anfallenden Mutterlauge abgetrennt. Das Reaktionsgemisch kann auch zur Entfernung der Salze vorzugsweise bei einer erhöhten Temperatur (85 bis 95°C) mit der zum Lösen der Salze notwendigen Menge Wasser ausgerührt werden. Nach Phasentrennung wird die organische Schicht weiter aufgearbeitet, beispielsweise durch Wasserdampfdestillation oder durch Strippen der Bestandteile, die leichter flüchtig sind als das 4-Nitrodiphenylamin.

10 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können 4-Nitrodiphenylamine in Ausbeuten von über 85 % und hohen Reinheiten bei kurzen Reaktionszeiten hergestellt werden. Die Bildung von Nebenprodukten findet bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nur im geringen Ausmaß statt.

15 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten 4-Nitrodiphenylamine können leicht nach bekannten Verfahren zu Aminodiphenylaminen reduziert werden und sind als solche wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung von beispielsweise Farbstoffen oder Stabilisatoren für Kautschuk (vgl. US-PS 3 163 616).

Beispiel 1

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rührer und Destillationsaufsatz mit Wasserabscheider werden bei einer Rührgeschwindigkeit von 400 Upm 1 Mol 4-Chlornitrobenzol, 1,9 Mol Anilin, 1,25 Mol trockenes Kaliumcarbonat, 1/42 Mol Kupfer(II)-oxid, 1/950 Mol trockenes Caesiumcarbonat und 1/10 Mol Xylol vorgelegt.

Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren auf 195°C erhitzt. Man hält den Kolbeninhalt solange bei dieser Temperatur, bis 10 bis 10,5 ml Wasser abgeschieden sind und bestimmt an einer Probe flüssigkeitschromatographisch den 4-Chlornitrobenzolgehalt. Liegt dieser unter 1,5 % der ursprünglichen Menge, wird die Reaktion durch Abkühlen abgebrochen; andernfalls fortgesetzt, bis dieser Wert erreicht ist.

Die Gesamtdauer der Reaktion beträgt 5 bis 6 Stunden.

Bei 100°C werden 50 ml Wasser zugegeben und die flüchtigen Bestandteile mit Wasserdampf abgetrieben. Die wäßrige Phase des Kolbeninhaltes wird abgetrennt, die organische Phase erstarrt beim Abkühlen. Man erhält 216 g einer graugrünen körnigen Substanz, die nach flüssigkeitschromatographischer Analyse 86 Gew.-% 4-Nitrodiphenylamin enthält, entsprechend einer 87 %-igen Ausbeute bezogen auf 4-Chlornitrobenzol.

Beispiel 2

Beispiel 1 wird mit der Änderung, daß anstelle des Caesiumcarbonats 1/930 Mol Caesiumcyanid eingesetzt wird, wiederholt.

- 5 Man erhält 4-Nitordiphenylamin in 88,7 %-iger Ausbeute, bezogen auf eingesetztes 4-Chlornitrobenzol.

Beispiel 3

- 10 Man führt Beispiel 1 mit 1,95 Mol Anilin, 1,3 Mol Kaliumcarbonat, 1/45 Mol Kupfer(II)-oxid, 1/850 Mol Caesiumacetat, 1/20 Mol Wasser und 1/12 Mol Xylol, ansonsten aber unverändert durch und treibt etwa 11 ml Wasser ab. Die Ausbeute an 4-Nitrodiphenylamin beträgt, bezogen auf 4-Nitrochlorbenzol, 89,2 %.